

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—82717

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

B 29 C 27/14

B 32 B 15/08

識別記号

1 0 4

庁内整理番号

7224—4F

6766—4F

⑬ 公開 昭和58年(1983)5月18日

発明の数 1

審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑭ ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法

⑮ 特 願 昭56—180985

⑯ 出 願 昭56(1981)11月13日

⑰ 発 明 者 神田勝美

下松市大字末武中1349番地の1

⑱ 発 明 者 岡村高明

柳井市大字柳井4348番地

⑲ 発 明 者 南木孝

光市大字立野436番地の3

⑳ 発 明 者 乾恒夫

徳山市西北山7417番地

㉑ 発 明 者 近藤嘉一

下松市幸町775番地の1

㉒ 出 願 人 東洋鋼板株式会社

東京都千代田区霞が関一丁目4

番3号

㉓ 代 理 人 弁理士 小林正

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

金属板に結晶性飽和ポリエステル樹脂フィルムをラミネートする際に、金属板の板温を該樹脂の融点 ( $T_m$ )  $\sim T_m + 160^\circ\text{C}$  になるように加熱し、前記フィルムをラミネート後、60秒以内で冷却し、上層に結晶性飽和ポリエステル樹脂、下層に結晶化度0 $\sim$ 20%の無定形ポリエステル樹脂の二層構造とし、該無定形ポリエステル樹脂層の厚みは、全ポリエステル樹脂層の40%以下で、20 $\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、結晶性飽和ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造法に関し、詳しくは、金属板を用いて、金属板を急速に加熱し、次いでフィルムをラミネートし、上層に結晶性飽和ポリエステル

樹脂層を有し、下層(基体金属板と接触する面)に無定形ポリエステル樹脂層の二層構造とした、極めて高い生産性をもつ結晶性飽和ポリエステル樹脂フィルム被覆金属板の製造法に関するものである。

従来から、金属表面に樹脂フィルムを連続的に被覆する方法として、金属表面に接着剤を塗布し長い距離的容量をもつオーブンで加熱(約200 $^\circ\text{C}$ 程度に)し、樹脂フィルムをラミネートして、冷却し、あるいは更に後加熱処理を施して冷却する形態が一般的にとられてきた。しかしながら、このような方法は、長いオーブンを設置するには、設備的な問題から限度があり、そのため生産性が極めて低く(速度:20 $\sim$ 30 m/min)、生産コストも高く性能も十分でないものであった。

この原因は、接着剤の硬化に時間を要すること、およびフィルムをラミネートし次いで行う金属板の後加熱に長時間を要することにより接着剤やフィルムの熱履歴が大きく、熱分解が生じやすく、性能が低下するなどの問題があった。

一方、結晶性飽和ポリエステルフィルムに接着剤を塗布したフィルムを使用する方法もあるが、この方法によると、接着性フィルムを作製するために、製造工程が複雑になり、経済性の点から問題があった。

次に、樹脂フィルム被覆金板の用途面からの要求の傾向をみると、内外被覆材、電気部品、及び収納ケース用材、車内内装材、家具及び家庭用品材等が主体であつたが、最近、容器類、特に缶用材料としての使用の可能性がでてきた。すなわち缶用材料は従来よりが主体であつたが、即の結晶性飽和ポリエステルフィルムに目し、その樹脂フィルム被覆金板を提供することを目的としたものであつて、次のような特徴と効果とを有するものである。

つてカバーする方向がとられてきたが、結晶性による耐食性向上にも限界がある。

一方、コスト低下を目的とし製造方法の改訂の試み（結晶のコイル状プレコート化）がなされたが、塗料の限定（超酸化性塗料）、歪曲な被覆（シート結晶の4～5倍以上を要する）、低い生産性などの理由でほとんど実用化されていないのが実情である。

本発明は、このような観点から、缶用材料としての有用性に目するとともに、一般用途に対しても耐食性、突口性、機械的特性を備えた結晶性飽和ポリエステル樹脂フィルムに目し、その樹脂フィルム被覆金板を提供することを目的としたものであつて、次のような特徴と効果とを有するものである。

すなわち、基体金板の加熱処理のもとに、結晶性飽和ポリエステル樹脂フィルムを金板表面に被覆するフィルム被覆金板の製造法において、帯状基体金板にフィルムをラミネートする際に、被覆金板を結晶性飽和ポリエステル樹脂フィルム

の凹点あるいはそれ以上の凹点になるように加熱し、その片面あるいは両面に樹脂フィルムを被覆的かつ高圧で被覆させ、フィルムの上層に結晶性飽和ポリエステル樹脂の状態を維持させながら下口すなわち金板に被覆する被覆面が不定形の状態となるような二口製造としたことを特徴とするものである。

本発明の方法は、フィルムをラミネートしたあと高い温度の加熱炉設備の必要もない。また、結晶性飽和ポリエステル樹脂フィルムに接着剤を介して被覆することもなく、容易に被覆金板にラミネートすることができる。

本発明の方法によつて得られた樹脂フィルム被覆金板は、缶用材料として極めて有効であることは勿論、一般用途に対しても、安価、突口性、高耐食性、機械的特性の優れた素材として広く用いることができる。

以下、本発明の内容について詳しく説明する。

まず、本発明の方法に用いる結晶性飽和ポリエステルは、結晶化度が25%以上であることが必

要で、25%以下では耐食性が劣り好ましくない。樹脂結晶性飽和ポリエステルは、次に示す飽和多価カルボン酸と飽和多価アルコールの合成によつて得られる。

飽和多価カルボン酸：フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アゼライン酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、ジフェニルカルボン酸、2,6ナフタレンジカルボン酸、1,4シクロヘキサレンジカルボン酸、水トリメット酸。  
飽和多価アルコール：エチレングリコール、1,4ブタンジオール、1,5ペンタンジオール、1,6ヘキサジオール、プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4シクロヘキサジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール。

なお、ここで言う結晶化度とは、一般に用いられているX線回折法により測定した値である。

また上記フィルムに必要に応じて、安定剤、顔

料、帯電防止剤や防錆剤の様な添加剤を混入させてもかまわない。

次に、本発明の方法に用いる基体金属板としては帯状の軟鋼板（箔を含む）、アルミ板（箔を含む）または該金属板の表面に次のいずれかの表面処理、すなわち

- (a) ; Sn, Zn, Ag, Pb, Ni, Cr または Cu のめつき
- (b) ; 上記(a)に示す金属の2種以上の複層めつき
- (c) ; 上記(a)に示す金属の1種以上を含む合金のめつき
- (d) ; 上記(a)に示す金属の1種以上を主成分とする複合めつき

を施した表面処理鋼板等があげられる。

また、上記の基体金属板にクロム酸塩処理あるいはリン酸塩処理を施したもので使用できる。金属板の加熱温度は結晶性飽和ポリエステル樹脂フィルムの融点 ( $T_m$ ) から  $T_m + 160^\circ\text{C}$  までにすることが好ましい。

なお、ここで言う融点 ( $T_m$ ) は示差熱分析に

り、下層が無定形ポリエステル樹脂であれば金属板との密着性がすぐれている。また上述のように2層構造を有しておれば耐食性、密着性、機械特性のすべてにすぐれたフィルム被覆鋼板が得られる。

前述したように、結晶性飽和ポリエステル樹脂フィルムを用いて、2層構造としたフィルム被覆鋼板を得るためには、結晶性飽和ポリエステル樹脂は加熱条件によつて無定形に変化することから前述の加熱条件は特に重要であり、好ましくは無定形ポリエステルの層はできるだけ薄くすることが望まれる。なおここで言う無定形ポリエステルとは結晶化度が20%以下のポリエステルを示す。フィルムの厚みは特に制限されないが、5~100  $\mu\text{m}$  が一般的であり、そのなかで加熱によつて結晶化度が20%以下の無定形ポリエステルに変質させるものは全厚みの40%以下及び20  $\mu\text{m}$  以下に抑えることが望ましい。40%以上又は20  $\mu\text{m}$  以上になると100°C以上の蒸気中にさらすような耐食性試験において、白化現象が著しく、特性が

よつて吸熱ピークから求められるものである。樹脂が2種以上の混合物からなり、吸熱ピークが2つ以上ある場合は、該樹脂の主成分に起因する吸熱ピークをもつて、 $T_m$  とする。

金属板の加熱温度が融点 ( $T_m$ ) 以下だと樹脂フィルムの密着性が劣り、 $T_m + 160^\circ\text{C}$  以上だと、樹脂フィルムの熱劣化が著しく、また結晶構造の保持が困難となる。

さらに、加熱時間は60秒以下であり好ましくは10秒以下が好ましい。60秒以上になると結晶性飽和ポリエステル樹脂フィルムは全て無定形の状態となりフィルム被覆鋼板の耐食性を著しく低下させるので好ましくない。

結晶性飽和ポリエステル樹脂フィルムを接着剤として使用するものに特公昭49-34180がある。この方法は結晶性飽和ポリエステルを殆んど全て無定形のポリエステルに変化させ、接着剤として金属板と金属板を貼り合わせるものである。

本願の発明のように上層に結晶性ポリエステル樹脂であれば、耐食性及び機械特性にすぐれてお

悪くなる傾向がみられる。また、無定形ポリエステル樹脂層は100%無定形である必要はないが、該層の結晶化度は20%以下にする必要がある。20%以上になると密着性が低下するので好ましくない。

また加熱方法としては、高速かつ連続に被覆金属板を得るには、金属板を急速に加熱し、フィルムの接着条件に対応する板温にする必要がある。この急速加熱にはオープン加熱、赤外線加熱、高周波加熱、および抵抗加熱等があり、いずれの方法でもよいが所定の板温まで金属板を加熱する必要がある。エネルギー効率がよく、効果的な急速加熱法について検討した結果、好ましくは抵抗加熱を用いた製造法が優れていることが判明した。また抵抗加熱による常温から適正温度までの昇温時間についても特に限定しないが、好ましくは1~20秒であることが望ましい。またフィルム被覆後、フィルムの特性に応じ急冷することが好ましい。また冷却方法に関しては、水冷、液体窒素による冷却やその他の方法で行つてもよいが、好

ましくは0～90℃の水浴中で1秒以内にベースフィルムの上面に以下にすることが望ましい。

以上のように前記金口板、フィルムを用いて抵抗加熱により高圧ラミネートされた被覆金口板は耐食性、接合性に関しても、一般的な塗料あるいは結晶性樹脂とポリエステル樹脂フィルムに接合剤を介して加熱法により製造したものに対し、一般と異なるものである。

以下に、実施例を示してその効果を説明する。

#### 実施例1

電解クロム酸処理を行い、金口板の片面（フィルム被覆面）に金口クロム（100mg/cm<sup>2</sup>）を下面に、クロム水和酸化物（15mg/cm<sup>2</sup>、クロムとして）を上面に形成させ、一方の片面に金口クロムのみ（100mg/cm<sup>2</sup>）を形成させためつき板（板厚：1mm、板厚：0.2mm）に結晶性樹脂とポリエステルフィルム（ICI社製、商品名：メリネックスS、20μm）を、以下の条件でラミネートを行い被覆金口板を得た。

厚は5mmであった。

また、オープン加熱により、ラミネート後さらに260℃で1分間加熱したものは、殆んどすべて不定形ポリエステルに変質し、前記と同様の鉄の溶出試験では12ppmの鉄イオンが溶出した。

#### 実施例2

めつき（28g/cm<sup>2</sup>）した金口板（板厚：1mm、板厚：0.15mm）を赤外線加熱により加熱後、直ちに結晶性樹脂とポリエステルフィルム（京レ製、商品名：ルミラーP、50μm）をラミネート後、急冷し被覆金口板を得た。

#### 作成条件

##### (1) 加熱方式：赤外線加熱

(i) 冷却直前の金口板の温度：300℃

(ii) ラミネート後冷却までの時間：10秒

##### (2) ラミネート速度：100m/min

上記の条件で作成した被覆金口板を20%延伸後、180°曲げ試験を行った結果、フィルムが破断し、曲げ不可能で接合性は良好であった。またフィルム被覆面の耐食性試験として、実施例1と

#### 作成条件

##### (1) 加熱方式：抵抗加熱

(i) 電圧（コンダクターロール間）：150V

(ii) 加熱時の金口板の温度：240℃

(iii) 冷却直前の金口板の温度：280℃

(iv) 抵抗加熱による室温から200℃までの昇温時間：6秒

(v) ラミネート後冷却までの時間：2秒

##### (2) ラミネート速度：200m/min

上記の条件で作成した被覆金口板を20%延伸後180°曲げ試験（引張速度：1000mm/min）を行った結果、フィルムが破断し、曲げ不可能で接合性は良好であった。またフィルム被覆面の耐食性試験として、被覆金口板を液液（液比：2.0）して得た缶（内面：フィルム被覆面）にPH2.2に調整したクエン酸水溶液（50cc）を充填後、55℃の雰囲気中に1ヵ月放置した結果、内容物への鉄イオンの溶出量は0.1ppm以下であった。なお、基体金口板面に接合する部分には不定形ポリエステル膜が約2μm形成され、その結晶化

同様にして得た缶にPH2.2に調整したリン酸水溶液（50cc）を充填後、55℃の雰囲気中に1ヶ月放置した結果、内容物への鉄イオンの溶出量は0.42ppmであった。さらにフィルム非被覆面の耐食性試験としてJISZ2371により塩水噴霧試験を行った結果、12hr後も腐蝕の発生は認められなかった。なお、基体金口板面に接合する部分には不定形ポリエステル膜が約10μm形成され、その結晶化率は10%であった。

#### 実施例3

両面にNiめつき（4.5g/cm<sup>2</sup>）した金口板（板厚：1mm、板厚：0.32mm）に電解クロム酸処理を行い片面（フィルム被覆面）に金口クロム（6.0mg/cm<sup>2</sup>）を下面に、クロム水和酸化物（8mg/cm<sup>2</sup>、クロムとして）を上面に形成させた金口板を用いて結晶性樹脂とポリエステルフィルム（ICI社製、商品名：メリネックス377、20μm）を以下の条件でラミネートを行い被覆金口板を得た。

#### 作成条件

##### (1) 加熱方式：抵抗加熱

- (イ) 電圧（コンダクターロール間）：115V
- (ロ) 仮接着時の金属板の温度：240℃
- (ハ) 冷却直前の金属板の温度：320℃
- (ニ) 抵抗加熱による常温から適正温度までの昇温時間：12秒

(ホ) ラミネート後冷却までの時間：1秒

- (2) ラミネート速度：100 m/min

上記の条件で作成した被覆金属板を20%延伸後、180°剥離試験（引張速度：100 mm/min）を行つた結果、フィルムが破断し、剥離不可能で接着性は良好であつた。またフィルム被覆面の耐食性試験として、実施例1と同様にして得た缶にPH2.2に調整した酢酸水溶液（50cc）を充填後、55℃の雰囲気中に1ヶ月放置した結果、内容物への鉄イオンの溶出量は0.1 ppm以下であつた。

さらにフィルム非被覆面の耐食性試験として、JIS Z 2371により試験を行つた結果、15hr後も赤錆の発生は認められなかつた。

- (2) ラミネート速度：100 m/min

上記の条件で作成した被覆金属板を20%延伸後180°剥離試験（引張速度：100 mm/min）を行つた結果、フィルムが破断し、剥離不可能で接着性は良好であつた。また缶成型時の缶外面の耐食性試験として、フィルム非被覆面をJIS Z 2371により試験を行つた結果、20hr後も赤錆の発生は認められなかつた。

なお、基体金属板面に接触する部分には無定形ポリエステル層が約20μ形成され、その結晶化度は20%であつた。

#### 実施例5

クロメート処理（Cr：3 mg/m<sup>2</sup>）した50μmの圧延鋼箔を用いて、結晶性飽和ポリエステル（ICI社製、商品名：メリネックスO、20μm）を以下の条件でラミネートを行い被覆金属板を得た。

- (1) 加熱方式：誘導加熱

(イ) 冷却直前の金属板の温度：280℃

(ロ) ラミネート後冷却までの時間：10秒

#### 実施例4

軟鋼板の両面にZn、Ni合金めっき（Zn：1.4 mg/m<sup>2</sup>、Ni：1.2 mg/m<sup>2</sup>）した金属板（板幅：1m、板厚：0.32mm）に電解クロム酸処理を行い片面（フィルム被覆面）に金属クロム（30 mg/m<sup>2</sup>）を下層に、クロム水和酸化物（10 mg/m<sup>2</sup>、クロムとして）を上層に形成させ一方の片面は金属クロム（60 mg/m<sup>2</sup>）を下層にクロム水和酸化物（5 mg/m<sup>2</sup>、クロムとして）を上層に形成させた金属板を用いて、結晶性飽和ポリエステルフィルム（帝人製、商品名：W3030、60μm）を以下の条件でラミネートを行い被覆金属板を得た。

#### 作成条件

- (1) 加熱方式：抵抗加熱

(イ) 電圧（コンダクターロール間）：100V

(ロ) 仮接着時の金属板の温度：120℃

(ハ) 冷却直前の金属板の温度：250℃

(ニ) 抵抗加熱による常温から適正温度までの昇温時間：12秒

(ホ) ラミネート後冷却までの時間：20秒

- (2) ラミネート速度：2.0 m/min

実施例1と同様な剥離試験と耐食性試験を行つた結果、実施例1と同様なすぐれた結果が得られた。

#### 実施例6

クロメート処理（Cr：1 mg/m<sup>2</sup>）した100μmのアルミニウム箔を用いて、結晶性飽和ポリエステル（東洋紡製、商品名：E-5000、50μm）を以下の条件でラミネートを行い被覆金属板を得た。

#### 作成条件

- (1) 加熱方式：ガスオープン加熱

(イ) 冷却直前の金属板の温度：280℃

(ロ) ラミネート後冷却までの時間：5秒

- (2) ラミネート速度：50 m/min

実施例1と同様な密着性試験及び耐食性試験を行つた結果、実施例1と同様に密着性にすぐれ、またアルミニウムイオンの溶出量は0.5 ppmであつた。

## 実施例 7

クロメート処理 (Cr : 3  $\mu\text{m}$ ) した 0.25 mm の鉄鋼板に実施例 1 と同様な方法で結晶性飽和ポリエステルフィルム (東レ製, 商品名: ルミラー S10, 20  $\mu\text{m}$ ) のラミネートを行い被覆金属板を得た。

基体金属板面に接触する部分には無定形ポリエステル層が約 1  $\mu$  形成され、その結晶化度は 3 % であつた。また、実施例 1 と同様な剝離試験及び鉄塔出試験を行つたところ実施例 1 とほぼ同様なすぐれた結果が得られた。

特許出願人 東洋鋼板株式会社

代理人 小林

